ZUR KENNTNIS DES DIMETHYLOL-α-PIKOLINS.

FRITZ SÖLLNER.

Zur Kenntnis

des

Dimethylol α Pikolins.

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

ACAD.
LUDB.BAT.
BIBL.

Vorgelegt von

Fritz Söllner

aus **Hof** a. Saale.

Referent:
Prof. Dr. A. Lipp.

Korreferent:
Prof. Dr. W. Muthmann.

Tag der mündlichen Prüfung: 10. Dezember 1908.

München.
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.
1909.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554813_0097

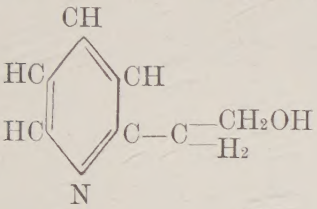
Meinen lieben Eltern

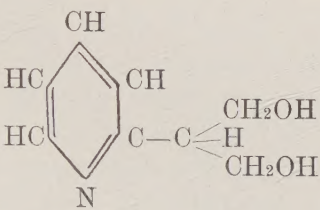
dankbarst gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im organischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

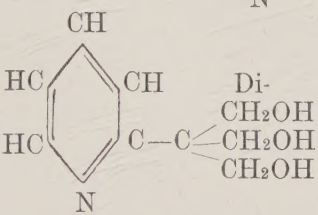
Meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. A. Lipp, unter dessen liebenswürdiger Leitung diese Arbeit ausgeführt wurde, erlaube ich mir meinen innigsten Dank auszusprechen.

Bei der Einwirkung von Formaldehyd auf α Pikolin bei 135—140° werden nach und nach die 3 Wasserstoffatome der Methylgruppe durch je eine Methylolgruppe CH_2OH ersetzt, so dass nacheinander





Mono-



Di-

und entstehen.

Trimethylol α Pikolin.

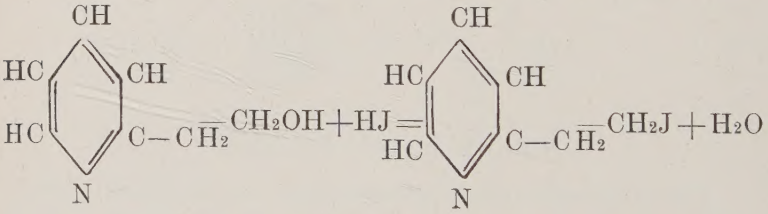
Das Verhalten des Formaldehyds zu α Pikolin wurde zuerst von Ladenburg[1]) studiert. Nach dessen Untersuchungen bildet sich eine Verbindung, die sich vom α Pikolin dadurch unterscheidet, dass an Stelle eines Wasserstoffs im Methyl die primäre Alkoholgruppe tritt, das heisst es wird Formaldehyd direkt angelagert. In später erschienenen Arbeiten wurde konstatiert, dass ausser diesem Monoprodukt noch Dimethylol α Pikolin entsteht und zwar sollte die Menge nach Königs und Happe[2]) 1/10 vom ersteren betragen. A. Lipp und J. Richard[3]) zeigten jedoch, dass die Ver-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 22.2583 (1889) u. 24. 1619 (1891), Ann. 301.124 (1898)
[2]) ibid. 35.1343 (1902)
[3]) ibid. 37.1089 (1904)

bindung in bedeutend grösseren Quantitäten entsteht. Schliesslich gelang es auch A. Lipp und E. Zirngibl[1]) bei wiederholter Einwirkung von Formaldehyd auf Pikolin, Mono- und Dimethylol α Pikolin sogar das Trimethylol α Pikolin zu isolieren.

Diese 3 Verbindungen zeigen die Eigenschaften der Alkohole, sind infolgedessen befähigt mit Säuren respektive Säurechloriden Ester zu bilden. Eine Reihe von so entstandenen Verbindungen ist bereits bekannt, vornehmlich Ester organischer Säuren: Acetyl- und Benzoylester.

Auf dieses Verhalten gestützt, versuchte H. Löffler[2]) im Monomethylol α Pikolin die Hydroxylgruppe durch Halogen vermittels Einwirkung konzentrierter Halogenwasserstoffsäure zu ersetzen. Der Versuch glückte. Wird nämlich nach dessen Angaben das Monoprodukt mit der 5fachen Menge konzentrierter Jodwasserstoffsäure und etwas rotem Phosphor im Bombenrohr 8—10 Stunden lang auf 120 bis 130° erhitzt, so erfolgt die Reaktion nach der Gleichung:

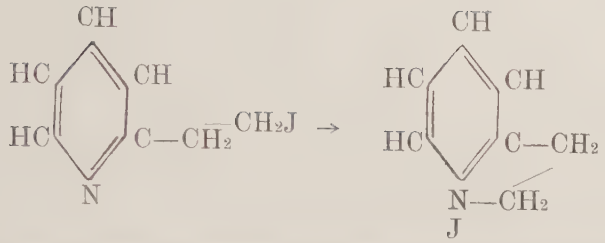


Diese jodhaltige Base ist dadurch charakterisiert, dass sie wie das Monomethylol α Pikolin selbst, zur Bildung von Doppelsalzen befähigt ist.

Beim Erhitzen der Base konstatierte Löffler eine bemerkenswerte Erscheinung: Die ursprünglich tertiäre Base lagerte sich in ein Ammoniumjodid um, das heisst in eine Verbindung, in der man das Halogen direkt mit Silbernitratlösung nachweisen konnte. Die Umlagerung der Jodbase ist folgendermässen zu formulieren:

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 39.1045 (1906).
[2]) Ann. 37/I. 161.



Durch diese Umwandlung wird auch die Tatsache verständlich, dass die in Aether lösliche jodhaltige Base schliesslich in eine gleich zusammengesetzte Verbindung übergeht, die sich aber in Aether nicht mehr löst, da ja die neu entstandene Verbindung das Jodid einer Ammoniumbase darstellt. Nur die freien halogenhaltigen Basen erleiden diese Umwandlung, während die halogenwasserstoffsauren Salze derselben beständig sind Die Brombase gewann Löffler analog der Jodbase. Von Interesse war es nun, zu ermitteln, in welcher Weise konzentrierte Halogenwasserstoffsäure auf Dimethylol α Pikolin einwirkt Ferner sollte untersucht werden, wie sich diese Base beim Behandeln mit Natrium und absolutem Alkohol verhält. Diese Aufgabe wurde mir zuteil. Im folgenden möge darüber berichtet werden.

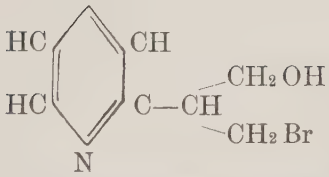
Für meine Versuche benützte ich eine eigens dazu hergestellte Bromwasserstoffsäure, die bei Eiskühlung gesättigt, ein spezifisches Gewicht von 1,6 hatte. Das verwendete Dimethylol α Pikolin gewann ich nach A. Lipp und J. Richard[1]) durch Zersetzen des reinen Quecksilbersalzes (Schmelzpunkt 161°) mit Schwefelwasserstoff.

I. Bromierung des Dimethylol α Pikolins.

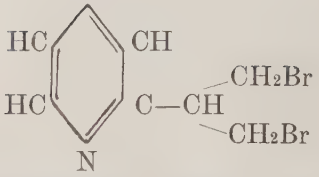
Bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Dimethylol α Pikolin konnte zuerst nur eine Hydroxylgruppe oder auch gleich beide durch Brom ersetzt werden. Es könnte demnach entstehen:

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 37.1089. (1904).

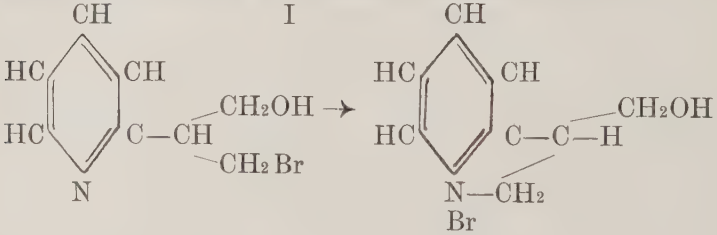
I

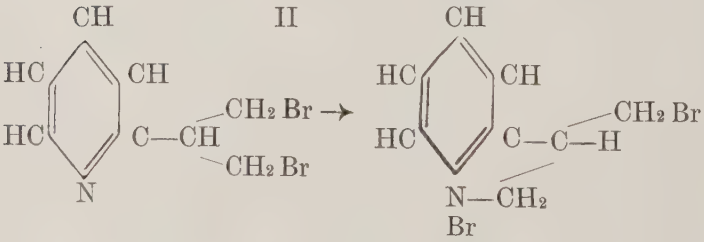


II



Die aus ihren bromwasserstoffsauren Salzen frei gemachten gebromten Basen konnten sich dann in die entsprechenden Bromide der Ammoniumbasen umlagern:





I. Versuch.

5 gr Dimethylol α Pikolin wurden mit 15 ccm konzentrierter Bromwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Bombenrohr 4 Stunden lang auf einem lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt. Nach beendetem Erhitzen spülte ich den Inhalt der Röhre, der einen dickflüssigen, braunen Syrup darstellte, mit wenig Wasser in eine Porzellanschale und dampfte diese wässerige, noch überschüssige Bromwasserstoffsäure enthaltende Lösung ab. Der Rückstand, ein zäher, brauner Syrup, wurde mit wenig Wasser aufgenommen und die Flüssigkeit in ein Kölbchen gegeben. Zwecks Gewinnung der Brombase versetzte ich die Lösung

mit Kaliumkarbonat bis zur Sättigung. Das abgeschiedene braune Oel wurde wiederholt mit Chloroform ausgezogen. Die Chloroformlösung versetzte ich nun mit wenig verdünnter Salzsäure, das Bromprodukt bildete infolgedessen das salzsaure Salz und dieses wanderte aus der Chloroformlösung in die wässerige Lösung (Salze sind unlöslich in Chloroform). Das Lösungsmittel wurde nochmals mit Wasser ausgeschüttelt. Die Extraktion, sowie Ueberführung ins salzsaure Salz mussten möglichst schnell vorgenommen werden, da sich die gebildete bromhaltige Base in das Bromid der entsprechenden Ammoniumverbindung umlagert. Die wässerige, salzsaure Lösung wurde auf dem Wasserbade zur Genüge abgedampft. Zurück blieb ein hellbraun gefärbter Syrup, der auch nach längerem Stehen im Exsiccator nicht fest wurde. Die Ausbeute betrug 6,5 gr (Theorie 7,1 gr).

Herstellung eines Quecksilberdoppelsalzes.

3 gr salzsaures Salz, gelöst in wenig Wasser, wurden zu einer heissen Quecksilberchloridlösung (20 gr gelöst in 200 gr heissem Wasser) gegeben. Es erfolgte nach dem Abkühlen eine Ausscheidung von Krystallen und zwar Aggregate von Warzen. Der Schmelzpunkt betrug 161°. Das erhaltene Doppelsalz war demnach mit dem Doppelsalz des Dimethylol α Pikolins identisch. Eine Quecksilberbestimmung bestätigte dies.

Eine genau abgewogene Menge des Salzes (ca. 0,5 gr) wurde in warmem Wasser gelöst und das Quecksilber vollständig mit Schwefelwasserstoff gefällt. Der Niederschlag wurde auf ein bei 110° getrocknetes und gewogenes Filter gebracht und bei 110° zur Konstanz getrocknet:

0,4153 gr Doppelsalz lieferten 0,3198 gr Hg S → 66,4% Hg

Berechnet für $C_8 H_{10} NOBrHCl \cdot 6 HgCl_2$: 63,88% Hg

Berechnet für $C_8 H_{11} NO_2 H Cl \cdot 6 HgCl_2$: 66,14% Hg.

Es hat also bei der Temperatur des siedenden Wasserbades die Bromwasserstoffsäure nicht auf das Dimethylol α Pikolin eingewirkt.

II. Versuch.

5 gr Base wurden mit 15 ccm konzentrierter Bromwasserstoffsäure 4 Stunden lang im Bombenrohr auf 120 bis 130° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde behandelt, wie in Versuch I beschrieben. Die wässerige, schwach salzsaure Lösung des Reaktionsproduktes (Bromhydrins) dampfte ich diesmal nicht ab, sondern führte sie gleich ins Quecksilberdoppelsalz über. Eine abgemessene Menge der salzsauren Lösung wurde zu einer heissen Quecksilberchloridlösung gegeben (10 gr Quecksilberchlorid gelöst in 100 gr Wasser) und hierauf die überschüssige Salzsäure abgedampft. Die erhaltene braune Krystallmasse, die von Oel durchtränkt war, behandelte ich mit Wasser und erwärmte auf dem Wasserbade, wobei eine geringe Menge harziger Substanz ungelöst blieb. Nach dem Erkalten der filtrierten Lösung schieden sich körnige Krystalle ab. Eine getrocknete Probe derselben zeigte einen Schmelzpunkt von 153°.

Die Quecksilberbestimmung ergab folgende Resultate:

0,5097 gr Salz lieferten 0,3858 gr Hg S → 65,25% Hg

0,5205 gr „ „ 0,4008 gr Hg S → 65,10% Hg

Berechnet für $C_8 H_{10} NO Br H Cl \cdot 6 Hg Cl_2$: 63,88% Hg

Das Quecksilberdoppelsalz des salzsauren Bromhydrins war also noch verunreinigt mit dem Doppelsalze des Dimethylol α Pikolins.

III. Versuch.

Es möge vorausgeschickt werden, dass ich bei diesem Versuche das Bromhydrin nicht in das salzsaure Salz überführte, sondern in das Bromid der Ammoniumbase. Die Versuchsanordnung gestaltete sich folgendermassen:

5 gr Dimethylol α Pikolin wurden mit 15 ccm konzentrierter Bromwasserstoffsäure im Bombenrohr 4 Stunden lang auf 135—140° erhitzt. Der Röhreninhalt wurde auf dem Wasserbade abgedampft zwecks Entfernung überschüssiger Bromwasserstoffsäure, hierauf mit wenig Wasser aufgenommen und aus dieser Lösung das Bromhydrin durch Uebersättigen mit Kaliumkarbonat frei gemacht und ausgesalzen. Das Produkt gewann ich durch wiederholtes

Extrahieren mit Aether. Ein Teil des abgeschiedenen Oeles löste sich in Aether nicht, sondern setzte sich an der Glaswandung in Form brauner Flocken fest; von Wasser jedoch wurden die letzteren leicht aufgenommen. (Dimethylol α Pikolin). Die Brombase wurde nach Abdestillieren des Aethers längere Zeit sich selbst überlassen, wodurch sie sich in die Ammoniumbase umlagerte (14 Tage). Diese Umwandlung konnte beschleunigt werden durch Erwärmen des Syrups auf dem Wasserbade. Um schliesslich die letzten Spuren von Dimethylol α Pikolin zu entfernen, extrahierte ich die umgelagerte Verbindung mehrmals mit wenig Chloroform, worin das Bromid der Ammoniumbase unlöslich ist.

Das auf diese Weise gewonnene Bromid bildete, über Schwefelsäure getrocknet, eine gelbliche Substanz von äusserst zäher Beschaffenheit. Schon nach kurzem Stehen an der Luft zerfloss die Masse, ein Zeichen, dass dieselbe sehr hygroskopisch ist. Einige Tropfen einer Silbernitratlösung erzeugten in einer, in wenig Wasser gelösten Probe einen kräftigen Niederschlag von Bromsilber. Die Hauptmenge des Bromhydrins musste also in das Ammoniumsalz umgewandelt sein.

Im folgenden soll gezeigt werden, dass die so erhaltene Verbindung zur Bildung charakteristischer Doppelsalze befähigt ist.

Quecksilberdoppelsalz.

8 gr Quecksilberchlorid wurden in heissem Wasser gelöst und hiezu die wässerige Lösung von 1 gr Ammoniumverbindung gegeben. Nach dem Erkalten schieden sich körnige Krystalle ab, die umkrystallisiert einen Schmelzpunkt von 165° zeigten. Unter dem Mikroskop erwies sich das Doppelsalz als kugelige Krystallaggregate. In heissem Wasser ist das Salz leicht löslich, in kaltem schwer. Die Annahme, dass 1 Mol des Bromprodukts mit 6 Mol Quecksilberchlorid sich zum Doppelsalz vereinige, bestätigte sich:

0,4626 gr Salz lieferten 0,3470 gr Hg S → 64,64% Hg.
0,4533 gr „ „ 0,3408 gr Hg S → 64,74% Hg.
Berechnet für $C_8 H_{10} NO Br \cdot 6 Hg Cl_2$: 65,14% Hg.

Der etwas zu niedrig gefundene Quecksilbergehalt lässt auf Spuren von Dibromprodukt schliessen.

Platindoppelsalz.

Für die Herstellung eines Platindoppelsalzes erschien das Bromid weniger geeignet Es wurde aus diesem Grunde das Chlorprodukt gebildet. 1 gr Salz wurde in wenig Wasser gelöst und mit frisch gefälltem Silberoxyd innig verrieben. (Das Silberoxyd wurde gewonnen durch Fällen der Silbernitratlösung mit Barytwasser und gutem Auswaschen des erhaltenen Niederschlages). Die Flüssigkeit wurde von gebildetem Bromsilber und überschüssigem Silberoxyd abfiltriert, das Filtrat mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt und eingedampft. Den restierenden bräunlich gefärbten Syrup nahm ich mit absolutem Alkohol auf, wobei eine geringe Menge ungelöst blieb. Die alkoholische Lösung des Chlorids wurde zu einer ebensolchen von Platinchlorid gegeben. Es entstand sofort ein schön orangerot gefärbter Niederschlag. Derselbe wurde abfiltriert und mit wenig absolutem Alkohol gut ausgewaschen. Eine Probe des getrockneten Salzes ergab einen Zersetzungspunkt von 133°. In kaltem absoluten Alkohol ist es schwer löslich, in heissem leichter; zu Wasser verhält es sich unter gleichen Bedingungen ebenso. Aus der alkoholischen Mutterlauge wurde das Doppelsalz in sehr schönen glänzenden, verwachsenen Prismen erhalten.

Zur Bestimmung des Platingehaltes wurde das gut getrocknete Doppelsalz in einem gewogenen Porzellantiegel anfangs schwach, am Schlusse stark geglüht.

0,145 gr Salz lieferten 0,0415 gr Pt → 28,62% Pt
0,1677 gr „ „ 0,0482 gr Pt → 28,74% Pt
Berechnet für $(C_8 H_{10} NO Cl)_2 \cdot Pt Cl_4$: 28,67% Pt.

Golddoppelsalz.

Eine schwach erwärmte Goldchloridlösung (1 gr gelöst in wenig Wasser) wurde mit einer wässerigen Lösung des Chlorids versetzt. ($^1/_2$ gr Bromid wurde auf bekannte Weise in das Chlorid übergeführt.) Das Golddoppelsalz schied sich ölig ab, an der Luft erstarrten die braunen

Tropfen. In Alkohol sind dieselben schwer löslich. Das Doppelsalz wurde hierauf mit Aether ausgezogen, dann mit Salzsäure-haltigem Wasser ausgekocht. Beim Verdunsten der letzteren Lösung wurden geringe Mengen krystallisierten Salzes erhalten. Der grösste Teil des braunen Kuchens blieb beim Auskochen mit Wasser ungelöst.

Es wurde nun versucht, das Golddoppelsalz durch durch fraktionierte Fällung herzustellen. Die Goldchloridlösung wurde tropfenweise in die wässerige Lösung des Chlorids eingetragen. Das Doppelsalz fiel verharzt aus. Ich zog dasselbe wiederum mit Aether aus und kochte den Rückstand mit Wasser und einem Tropfen Salzsäure auf. Das Doppelsalz blieb zum grössten Teil als braunes Oel zurück, das in der Kälte erstarrte. Es gelang nicht, das Golddoppelsalz in genügender Reinheit herzustellen.

Pikrat.

Zu einer wässerigen Pikrinsäurelösung wurde eine wässerige Lösung des Bromids gegeben. Es schied sich das Pikrat zunächst in Oeltröpfchen ab, erstarrte aber nach einiger Zeit. Dieses Salz ist sehr schwer löslich in kaltem, als auch in heissem Alkohol, ebenso verhält es sich gegen Methylalkohol und Wasser. Das Analysenmaterial des Pikrates gewann ich durch Vereinigung von alkoholischen Lösungen der beiden Komponenten. Das Salz fiel hiebei als schön gelber Niederschlag aus. Aus der alkoholischen Mutterlauge erhielt ich es in hellgelben, büschelig verwachsenen Nadeln (Schmelzpunkt 156—157°). Die N-Bestimmung des abgewogenen und mit Kupferoxyd vermischten Pikrates ergab folgende Resultate:

0,1237 gr Pikrat gaben 17,4 ccm N $\left\{\begin{matrix}725\text{ mm}\\19^0\text{ C}\end{matrix}\right.$ → 15,41% N

0,1363 gr „ „ 18,8 ccm N $\left\{\begin{matrix}725\text{ mm}\\19^0\text{ C}\end{matrix}\right.$ → 15,11% N

Berechnet für: $C_8 H_{10} NO . O (NO_2)_3 . C_6 H_2$: 15,38% N.

Bei der Bildung des Salzes war Bromwasserstoffsäure ausgetreten. Eine Probe des Pikrates mit halogenfreiem Aetzkalk geglüht, ergab mit Silbernitratlösung keine Bromreaktion.

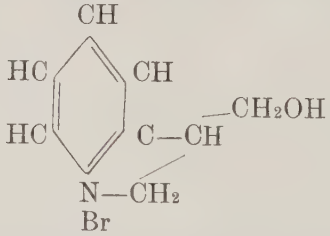
0,1574 gr Pikrat lieferten: 0,2678 gr CO_2 und 0,060 gr H_2O

Gefunden: 46,40% C und 4,11% H

Berechnet für: $C_8 H_{10} NO O(NO_2)_3 C_6 H_2$: 46,15% C — 3,3% H.

Aus diesen Resultaten darf der Schluss gezogen werden, dass beim Erhitzen des Dimethylol α Pikolins mit rauchender Bromwasserstoffsäure auf 135—140° eine Hydroxylgruppe durch Brom ersetzt wird und dass sich ein Bromhydrin bildet. Weiter folgt daraus, dass das freie Bromhydrin nach längerer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur oder rascher beim Erhitzen sich umlagert, wie weiter oben durch Formeln erläutert wurde, und unter Ringschluss in das Bromid einer quaternären Base übergeht.

Versuch zur Herstellung des krystallisierten Bromids der Ammoniumbase.



5 gr Bromid, über Schwefelsäure gut getrocknet, wurden in einem Kölbchen in 30 ccm absolutem Alkohol gelöst, am Rückflusskühler kurze Zeit erhitzt und diese alkoholische Lösung sich selbst überlassen. Nach dem Abkühlen derselben war eine Krystallausscheidung nicht zu bemerken. Ich destillierte nun 12 ccm Alkohol ab, aber auch aus der konzentrierten alkoholischen Lösung konnten keine Krystalle erhalten werden. Eine Probe der letzteren Flüssigkeit wurde nun mit wenig Aceton versetzt. Das Bromid schied sich allerdings ab, aber amorph. Die alkoholische, schwach Aceton-haltige Flüssigkeit wurde längere Zeit im Exsiccator schwach evakuiert. Auch dieser Versuch, Krystalle zu erhalten, scheiterte.

In Aether ist das Umlagerungsprodukt der gebromten Base unlöslich. Auf dieses Verhalten gestützt, stellte ich einen neuen Versuch an, das Bromid aus der ätherischen

Lösung krystallisiert zu erhalten und zwar verfuhr ich dabei, wie im folgenden angegeben:

Eine Portion Dimethylol α Pikolin wurde in schon erwähnter Weise in das bromwasserstoffsaure Salz des Bromhydrins übergeführt, die wässerige Lösung mit Kaliumkarbonat übersättigt und die abgeschiedene nicht umgelagerte Brombase mit absolutem Aether aufgenommen. (Absoluter Aether wurde deswegen verwendet, um jede Spur Alkohol zu meiden.) Die mit geglühtem Kaliumkarbonat scharf getrocknete Lösung liess ich nun längere Zeit stehen. Hierauf destillierte ich die Hälfte des Aethers ab und erhitzte die Lösung auf einem warmen Wasserbade am Rückflusskühler zum lebhaften Sieden. Nach 7 Stunden war die ätherische Flüssigkeit noch unverändert. Am Boden des Kölbchens hatten sich einige Oeltröpfchen abgesetzt, die wahrscheinlich das Bromid der entsprechenden Ammoniumbase darstellten. Aus diesem Verhalten musste also gefolgert werden, dass das Bromhydrin in ätherischer Lösung sich nur langsam zum Ammoniumbromid umlagert, sowohl beim Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur als auch beim Erwärmen der Flüssigkeit. Der Aether wurde nun vollständig abdestilliert und die gebromte Base behufs Umlagerung längere Zeit (7 Stunden) auf einem Wasserbade erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Aethers verblieb ein schwach gelblich gefärbter Syrup, der einen äusserst durchdringenden zu Tränen reizenden Geruch zeigte. Dieser letztere konnte auch wahrgenommen werden beim Uebersättigen des bromwasserstoffsauren Salzes mit Kaliumkarbonat. Da diese merkwürdige Eigenschaft bei längerem Erhitzen der Base auf dem Wasserbade verloren ging, so musste angenommen werden, dass der intensive Geruch nur dem nicht umgelagerten Bromprodukt zukam.

Die so erhaltene Verbindung zog ich nochmals mit absolutem Aether aus, wobei sich eine geringe Menge gelblichen Oeles löste, während die Hauptmenge jetzt in Aether unlöslich geworden war — ein Beweis dafür, dass nun Umlagerung zu dem Bromid der Ammoniumbase stattge-

funden hatte. Dann versetzte ich mit wasserfreiem Chloroform, um die letzten Spuren von etwa noch vorhandenem Dimethylol α Pikolin zu entfernen. Bei längerem Evakuieren und wochenlangem Stehenlassen der so erhaltenen Verbindung im Exsiccator waren Krystalle nicht zu erhalten.

Hierauf schritt ich zur Herstellung der

freien Ammoniumbase.

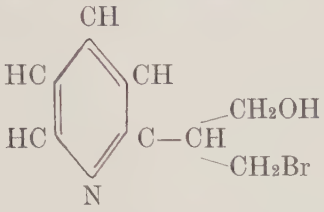
5 gr umgewandeltes Bromhydrin wurden in wenig Wasser gelöst und mit der berechneten Menge frischgefällten Silberoxyds innig verrieben. Nach kurzem Stehenlassen dieser Mischung filtrierte ich vom Bromsilber und überschüssigem Silberoxyd ab. Die wässerige Lösung des Hydroxyds hatte eine blutrote Farbe und reagierte schwach alkalisch. $^2/_3$ der ersteren wurden über Schwefelsäure gestellt und im Vakuum abgesaugt. Die abgedampfte Ammoniumbase bildete einen rotbraunen zähen Syrup; eine Probe desselben, mit verdünnter Salzsäure befeuchtet, brauste auf. Es war demnach die zuerst entstandene freie Base in das Karbonat übergegangen. Die wässerige Lösung desselben reagierte gleichfalls alkalisch. $^1/_3$ der hergestellten Ammoniumbase wurde mit der berechneten Menge Jodwasserstoffsäure in das Jodid verwandelt. Ein gebildeter Niederschlag von Perjodid wurde abfiltriert und die braune Lösung auf dem Wasserbade abgedampft. Den erhaltenen braunen Syrup nahm ich mit Wasser auf, wobei eine ziemlich grosse Menge ungelöst blieb. Letztere wurde in Alkohol gelöst und mit etwas schwefeliger Säure versetzt. Beim Abdampfen dieser Lösung schied sich nur wieder ein braun gefärbter Syrup ab.

Die wässerige Flüssigkeit des Jodids dampfte ich auf dem Wasserbade ab, ohne dass Krystallisation zu bemerken war. Den zurückgebliebenen rotbraunen Syrup löste ich dann in wenig absolutem Alkohol. Krystalle konnten auch daraus nicht erhalten werden.

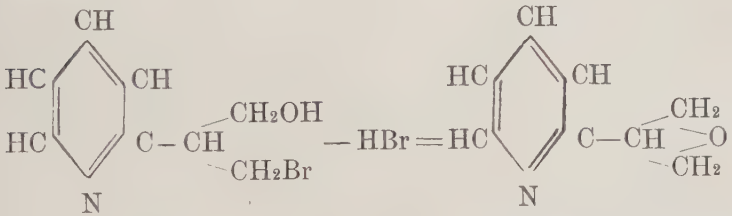
Es gelang nicht das Bromid oder Jodid der Ammoniumbase krystallinisch zu erhalten. Die freie Base erhielt ich nur in wässeriger Lösung, die aus der Luft begierig Kohlendioxyd anzog und in das Karbonat überging.

Verhalten des Bromhydrins zu starker Kalilauge (1 : 1).

Entsteht beim Erhitzen des Dimethylol α Pikolins mit rauchender Bromwasserstoffsäure tatsächlich die Verbindung



also ein Bromhydrin, so musste man erwarten, dass bei der Einwirkung starker Kalilauge Bromwasserstoff herausgenommen wird und das entsprechende Oxyd oder das Anhydrid des Dimethylol α Pikolins gebildet wird, das auf anderem Wege von Lipp und Zirngibl[1]) dargestellt wurde:



Zu diesem Versuche wurde das bromwasserstoffsaure Bromhydrin direkt verwendet. Er gestaltete sich folgendermassen:

5 gr Salz wurden in wenig Wasser gelöst und zu doppelt soviel Kalilauge, als berechnet war (4 gr KOH gelöst in 4 gr Wasser), tropfenweise zu gegeben; es konnte eine mässige Wärmeentwicklung konstatiert werden. Bei der Vereinigung der beiden Lösungen machte sich wiederum der schon erwähnte scharfe durchdringende Geruch geltend. Der Kolbeninhalt wurde zwecks Vervollständigung der Reaktion 1 Stunde auf einem lebhaft siedenden Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Nach der Beendigung dieser Operation wurde durch das Reaktionsgemisch Wasserdampf

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 39. 1051. (1906).

geleitet, um das nach der Theorie zu erwartende Anhydrid des Dimethylol α Pikolins überzuführen. Zu Beginn der Destillation war der Inhalt des Kolbens braunrot gefärbt, am Schlusse derselben gelb. Die Hauptmenge des gebildeten Körpers ging gleich anfangs über und zwar beim Ueberdestillieren von $^1/_2$ l Flüssigkeit. (Im ganzen wurden ca. 3 l überdestilliert). Die wässerige Lösung wurde mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt, dann auf dem Wasserbade eingedampft. Es resultierte schliesslich eine bräunlich gefärbte Krystallmasse. Die Vermutung, dass sich bei dieser Operation das Anhydrid gebildet hatte, bestätigte sich und zwar bei der Herstellung eines Quecksilberdoppelsalzes: 1 gr des salzsauren Salzes wurde in wenig Wasser gelöst und zu einer heissen Quecksilberchloridlösung gegeben. Nach dem Erkalten hatten sich sehr schöne, glasglänzende Prismen am Boden des Gefässes abgesetzt. Umkrystallisiert, ergaben dieselben einen Schmelzpunkt von 171—172°.

0,4445 gr Salz lieferten 0,3448 gr Hg S → 66,82% Hg
0,4949 gr „ „ 0,3853 gr Hg S → 67,12% Hg
Berechnet für: $C_8 H_9 NO HCl \cdot 6 Hg Cl_2$ 66,76% Hg.

Die Eigenschaften dieses Quecksilberdoppelsalzes stimmen mit jenem überein, welches Lipp und Zirngibl[1]) aus dem Anhydrid des Dimethylol α Pikolins erhielten. Damit ist zugleich der Beweis erbracht, dass diesem Anhydrid die von den genannten Forschern angenommene Konstitution zukommt. Bei vorsichtigem Operieren gelingt es auch mit Kalilauge aus dem bromwasserstoffsauren Salz des gebromten Dimethylol α Pikolins das Zwischenprodukt (Bromhydrin) selbst zu isolieren, ähnlich wie mit Pottasche. Dieser Versuch wurde, wie folgt, ausgeführt: Es wurden 5 gr bromwasserstoffsaures Salz in wenig Wasser gelöst und zu einer unter Eiskühlung sich befindlichen Kaliumhydroxydlösung (4 gr K OH auf 4 gr Wasser) tropfenweise zufliessen gelassen. Die gekühlte Mischung zog ich 4—5 mal mit Aether aus. Die ätherische

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 39. 1053. (1906.)

Flüssigkeit wurde mit geglühtem Kaliumkarbonat scharf getrocknet und hierauf das Lösungsmittel auf einem mässig warmen Wasserbade vorsichtig abdestilliert. Die letzten Spuren des Aethers saugte ich im Vakuum ab. Eine Probe dieser Verbindung wurde mit halogenfreiem Aetzkalk geglüht und das Reaktionsprodukt in wenig Wasser gegeben. Die Lösung gab nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit Silbernitratlösung einen kräftigen Niederschlag von Bromsilber. Der gelblich gefärbte Rückstand wurde nun mit wenig Wasser aufgenommen und mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Nach dem Abdampfen auf dem Wasserbade und Stehenlassen im Exsiccator bildete dieses salzsaure Salz einen gelben Syrup, der nicht fest wurde. Das aus diesem gewonnene Quecksilberdoppelsalz war vollständig identisch mit dem Quecksilbersalz des weiter oben beschriebenen salzsauren Bromhydrins: $^1/_2$ gr salzsaures Salz wurde in wenig Wasser gelöst und zu einer heissen Quecksilberchloridlösung hinzugefügt. Die nach dem Erkalten ausgefallenen Krystalle waren von körniger Gestalt, zum Teil zu Warzen vereinigt. Das gut getrocknete Salz schmolz bei 151°. In heissem Wasser sind die Krystalle leicht, in kaltem schwer löslich. Die Quecksilberbestimmung ergab folgende Resultate:

0,4262 gr Salz lieferten 0,3165 gr Hg S → 63,98% Hg
0,4606 gr „ „ 0,3431 gr Hg S → 64,22% Hg
Berechnet für: $C_8 H_{10} NO Br HCl \cdot 6 Hg Cl_2$: 63,86% Hg.

Aus dem restierenden salzsauren Bromhydrin wurde nun wiederum das Oxyd dargestellt. Ich gab es zu einer Kaliumhydroxydlösung: 4 gr KOH auf 4 gr Wasser. Diese Mischung erwärmte ich zur vollständigen Abspaltung der Bromwasserstoffsäure 2 Stunden lang am Rückflusskühler auf einem lebhaft siedenden Wasserbade. Das entstandene Produkt wurde diesmal mit Aether ausgezogen, die ätherische Lösung gut getrocknet und sodann das Lösungsmittel abdestilliert. Eine mit Aetzkalk geglühte Probe des Rückstandes zeigte mit Silbernitratlösung keine Bromrektion an. Hierauf nahm ich den gelben Syrup mit wenig Wasser

und einigen Tropfen Salzsäure (bis zur sauren Reaktion) auf und dampfte diese Lösung auf dem Wasserbade ab. Zunächst resultierte ein gelblich gefärbter Syrup. Ich versetzte nun denselben mit einigen Tropfen Wasser und stellte die angefeuchtete Masse über Schwefelsäure. Nach einigen Tagen war das salzsaure Salz strahlig krystallinisch erstarrt. Die Verbindung hatte also vollständig die Eigenschaft des salzsauren Anhydrids des Dimethylol α Pikolins.[1]) Auch die Platinbestimmung eines Platindoppelsalzes ergab gut übereinstimmende Resultate. Das Platinsalz wurde in wässeriger Lösung hergestellt. 1/2 gr salzsaures Salz wurde zur berechneten Menge Platinchloridlösung (1 gr) gegeben. Zunächst trat keine Krystallausscheidung ein. Beim vorsichtigen Abdampfen schied sich das Doppelsalz in orangerot gefärbten Prismen ab. Eine Probe des getrockneten Salzes zersetzte sich bei 178° unter Aufschäumen, langsam beginnt die Zersetzung bei 168°

0,1710 gr Salz lieferten 0,0495 gr Pt → 28,94% Pt.
0,1784 gr „ „ 0,0518 gr Pt → 29,03% Pt.
0,1421 gr „ „ 0,0413 gr Pt → 29,06% Pt.
Berechnet für: $(C_8 H_9 NO)_2 H_2 Pt Cl_6$ → 28,68% Pt.

II. Reduktion von Dimethylol α Pikolin.

Eine vorzügliche und energische Reduktionsmethode, die wir in der organischen Chemie häufiger anwenden, dürfte die von Ladenburg mittels Natrium und absolutem Alkohol[2]) sein. Einen Beweis hiefür bietet dieser II. Teil meiner Arbeit. Denn im Laufe meiner Untersuchungen hat sich gezeigt, dass abgesehen von der Kerngruppe auch die Seitenketten der Reduktionswirkung nicht widerstehen konnten. Ladenburg selbst hat nach diesem Verfahren mehrere Pyridinverbindungen in die entsprechenden Piperidinderivate übergeführt. Unter anderm wurde aus Monomethylol α Pikolin durch die eben erwähnte Methode die ent-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 39. 1052. (1906).
[2]) Ann, 247. 51. (1888).

sprechende Piperidinbase[1]) erhalten. Lipp[2]) zeigte später, dass hiebei auch α Aethylpiperidin entsteht. Aus den im folgenden zu erörternden Versuchen geht hervor, dass hiebei neben andern Produkten α-Isopropylpiperidin entsteht. Letztere Verbindung wurde von Ladenburg[3]) aus dem α-Isopropylpyridin durch Reduktion mit Natrium und absolutem Alkohol erhalten.

Die Reduktion wurde zweckmässig in folgender Weise ausgeführt: 10 gr Dimethylol α-Pikolin wurden in der 3fachen Menge absoluten Alkohols gelöst, die Lösung auf einem Wasserbade heiss gemacht und durch einen angesetzten Kühler auf 36 gr, durch Aether gut getrocknetes Natrium in scharfem Strahle zufliessen gelassen. Die Reaktion ging äusserst energisch vor sich. Nachdem dieselbe etwas nachgelassen hatte, gab ich durch den Kühler 400 gr heissen absoluten Alkohol in kurzen Zeitintervallen zu der Reaktionsmasse. Während der Reduktion erschien es wünschenswert, hauptsächlich gegen Ende derselben den Rundkolben auf dem Wasserbade gut zu erwärmen. Nach der vollständigen Lösung des Natriums bildete der Kolbeninhalt eine gelbliche trübe Flüssigkeit, die einen intensiven ammoniakähnlichen Geruch hatte. Nun wurde das Reaktionsgemisch mit der ungefähr gleich grossen Menge Wasser, bezogen auf Alkohol, versetzt und der letztere auf dem Wasserbade möglichst abdestilliert

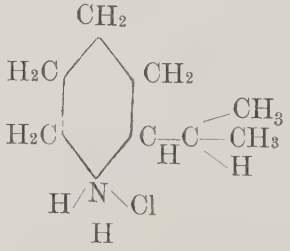
Das Destillat zeigte auch den merkwürdigen Geruch der Reaktionsmasse. Es wurde deshalb mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt und der Alkohol abgedampft. Der Rückstand bildete ein Produkt von schwach gelblicher Farbe, das radialfaserig erstarrte.

Im folgenden wird zunächst die aus dem alkoholischen Destillat gewonnene Verbindung genauer beschrieben werden.

Bei der wiederholten Reduktion einzelner Portionen Dimethylol α-Pikolin (je 10 gr) betrug die gebildete Menge

[1]) Ann. 301. 129. (1898).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. 33. 3513. 1901.
[3]) Ann. 247. 74. (1888).

an festem salzsaurem Salz gewöhnlich $3^1/_2$ gr. Dasselbe war von schwach gelblicher Farbe und zerfloss nach längerem Stehen an der Luft, offenbar, weil es noch Verunreinigungen enthielt. Es wurde aus diesem Grunde in das Quecksilberdoppelsalz übergeführt und letzteres in seinen einzelnen Fraktionen genauer untersucht. In den ersten Krystallisationen fielen Salze aus mit einem Schmelzpunkt von 172°, 170°, 168°. Durch öfteres Umkrystallisieren gewann ich schliesslich ein Quecksilberdoppelsalz, das bei 163,5° schmolz. Die gesamte Menge desselben sammelte ich und machte aus diesem durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff das salzsaure Salz frei. Auf dem Wasserbade abgedampft und gut getrocknet, stellte dasselbe ein fast weisses Produkt dar, das an der Luft nicht mehr zerfloss. Es musste hauptsächlich dafür Sorge getragen werden, dass jede Spur Salzsäure, die der Masse innig anhaftete, entfernt wurde, da diese zum Teil das Zerfliessen bewirkte. Das salzsaure Salz wurde behufs Umkrystallisieren in wenig absolutem Alkohol gelöst und über Schwefelsäure gestellt. Aus dieser Lösung schieden sich beim schwachen Absaugen lange glasglänzende Nadeln ab, aus den Endlaugen warzig angeordnete Nadeln. Das reinste Produkt aus der mittleren Fraktion ergab, gut getrocknet, einen Schmelzpunkt von 207°. (Ladenburg gibt für das salzsaure α-Isopropylpiperidin 210° an). Die Resultate der Analysen, die mittels dieses umkrystallisierten Salzes ausgeführt wurden, stimmten sehr gut überein mit der Formel des salzsauren α-Isopropylpiperidins:



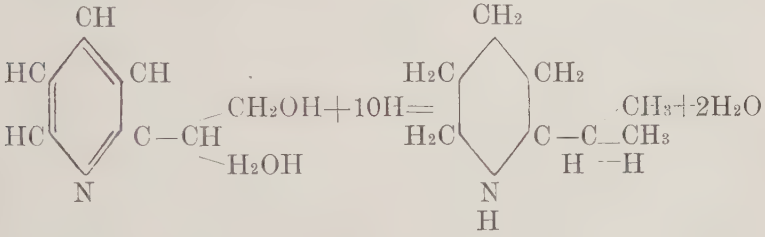
Chlorbestimmung: ca. 0,2 gr des Salzes wurden in Wasser gelöst und durch Hinzufügen von Silbernitratlösung das Chlor als Chlorsilber gefällt:

0,1841 gr Salz lieferten 0,1608 gr Ag Cl → 21,52 % Cl.
0,2050 gr „ „ 0,1782 gr Ag Cl → 21,50 % Cl.
Berechnet für: $C_8 H_{17} N \cdot HCl$: 21,71 % Cl

0,1552 gr Salz lieferten 13,1 ccm N $\left\{\begin{matrix}714\text{ mm}\\22^0\text{ C}\end{matrix}\right.$ → 8,96 % N
Theorie: 8,56 % N

0,1374 gr Salz lieferten 0,2971 gr CO_2 und 0,1398 gr H_2O.
Theorie: 58,72 % C—11,10 % H.
Gefunden: 58,96 % C—11,30 % H.

Die Bildung des α-Isopropylpiperidins findet gemäss folgender Gleichung statt:



Zur weiteren Charakterisierung der Base wurden verschiedene Salze hergestellt.

Doppelsalze.

Das salzsaure α Isopropylpiperidin gibt mit Quecksilberchlorid, Platinchlorid und Goldchlorid charakteristische Doppelsalze.

Quecksilberdoppelsalz.

Dasselbe wurde, wie schon weiter oben erwähnt, in grösseren Mengen bei der Reinigung des salzsauren Salzes gewonnen. In reinem Zustande bildet das Doppelsalz warzige Krystallaggregate. Eine getrocknete Probe schmolz bei 163,5°. In heissem Wasser ist das Doppelsalz leicht löslich (und zwar leichter löslich als das Doppelsalz der salzsauren Piperidinbase mit 1 Hydroxylgruppe in der Seitenkette), in kaltem Wasser schwer. Von kaltem Alkohol wird es mässig aufgenommen. Aus letzterem wurde es in glasglänzenden Warzen erhalten:

0,5274 gr Salz lieferten 0,4104 gr Hg S → 67,06 % Hg.
0,5928 gr „ „ 0,4630 gr Hg S → 67,32 % Hg.
Berechnet für: $C_8 H_{17} N \cdot HCl \cdot 6\ Hg Cl_2$: → 67,05 % Hg.

Die Vermutung, dass sich 1 Mol salzsaures Salz mit 6 Molen Quecksilberchlorid zum Doppelsalz vereinige, bestätigte sich.

Platindoppelsalz.

Zu 0,5 gr salzsaurem Salz, gelöst in wenig Alkohol, wurde die berechnete Menge alkoholische Platinchloridlösung gegeben. Eine Abscheidung von Doppelsalz erfolgte nicht. Es wurde deshalb der Alkohol über Schwefelsäure zum grossen Teile abgesaugt. Da auch aus der konzentrierten Lösung kein Doppelsalz resultierte, so wurde das Lösungsmittel vollständig abgedampft. Die dabei erhaltene Krystallmasse nahm ich nun mit wenig Wasser auf und stellte diese Lösung ins Vakuum. Aus der konzentrierten Flüssigkeit schieden sich schöne orangerote Krystalle ab, die sich unter dem Mikroskop als verwachsene Prismen erwiesen. Eine getrocknete Probe derselben schmolz bei 200° (Ladenburg: 194°). Die abgedampfte Mutterlauge nahm ich nun mit wenig Alkohol auf und versuchte, daraus das Doppelsalz mit Äther zu fällen (Ladenburg). Das Platinsalz fiel aber ölig aus. In Alkohol ist es leicht löslich; von kaltem Wasser wird es mässig aufgenommen.

0,1448 gr Salz lieferten 0,0425 gr Pt → 29,42 % Pt.
0,1468 gr „ „ 0,0432 gr Pt → 29,43 % Pt.
Berechnet für: $(C_8 H_{17} N)_2 H_2 Pt Cl_6$ → 29,36 % Pt.

Golddoppelsalz.

0,5 gr salzsaures Salz löste ich in wenig Wasser und fügte die berechnete Menge Goldchloridlösung (1 gr) hinzu. Es fiel zunächst eine geringe Menge gelben Oeles aus, das beim Stehenlassen im Exsiccator fest wurde. Nach kurzer Zeit schied sich ein schön goldgelber Niederschlag des Doppelsalzes ab. Derselbe wurde vorsichtig abfiltriert und mit wenig Wasser gut ausgewaschen. Das oben erwähnte erstarrte Oel erwärmte ich mit der erhaltenen Mutterlauge schwach auf dem Wasserbade, filtrierte von wenig verharztem Doppelsalze ab und stellte die Lösung über Schwefelsäure. Nach dem Erkalten krystallisierten prachtvolle, zu Warzen vereinigte Nadeln aus. Der Schmelzpunkt

liegt bei 114—115°. In kaltem Wasser ist das Goldsalz schwer, in heissem leichter löslich:

0,1451 gr Salz lieferten 0,0614 gr Au → 42,31% Au.
0,086 gr „ „ 0,0344 gr Au → 42,55% Au.

Berechnet für $C_8 H_{17} N \cdot H Au Cl_4$: 42,27% Au.

Die Analyse zeigt also, dass die Base mit 1 Molekül Goldchlorwasserstoffsäure in Verbindung getreten war.

Pikrat der Base.

In ätherischer sowie in alkoholischer Lösung wurde das Pikrat ölig erhalten, in wässeriger Lösung dagegen krystallinisch. Eine wässerige Lösung der Pikrinsäure wurde mit einer geringen Menge freier Base (Siedepunkt 161—162°) versetzt. Eine Abscheidung erfolgte zunächst nicht. Deshalb stellte ich die Flüssigkeit über Schwefelsäure ins schwache Vakuum. Das Pikrat hatte sich alsdann in sehr schönen gelben, kurzen Prismen abgesetzt. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 133°. In kaltem Wasser ist das Salz mässig löslich.

Herstellung des freien α-Isopropylpiperidins.

Die gesamte Menge des salzsauren Salzes wurde in wenig Wasser gelöst. Diese Lösung versetzte ich mit überschüssigem festen Aetzkali, worauf sich die Base als braunes Oel an der Oberfläche abschied. Das letztere wurde vorsichtig von der wässerigen Lösung und einer gleichzeitig entstandenen Emulsion getrennt und mit einem Stückchen Aetzkali scharf getrocknet. Hierauf gab ich die Flüssigkeit in ein Fraktionskölbchen und stellte den Siedepunkt derselben fest. Bei vorsichtigem Erhitzen stieg das Thermometer schnell auf 161°. Zwischen 161—162° ging der grösste Teil der Flüssigkeit über. Die Fraktion zwischen 162—165° fing ich gesondert auf. (Verwendet wurde ein korrigiertes Thermometer). Ladenburg gibt als Siedepunkt des α-Isopropylpiperidins 159,5° an.

Die freie Base bildet in reinem Zustande ein farbloses, wasserhelles Oel von eigentümlich tabaksaftähnlichem Geruch. Sie ist durch eine grosse Flüchtigkeit ausgezeichnet. Mit Wasserdämpfen geht die Base sofort über und scheidet

sich in Form farbloser Oeltropfen an der Oberfläche ab. In kaltem Wasser ist also das α-Isopropylpiperidin schwer löslich, leicht dagegen in Alkohol und Aether. Seine Flüchtigkeit mit Alkoholdämpfen wurde bereits früher hervorgehoben. Gerade diese Eigenschaft ist sehr wertvoll, da durch sie eine glatte Trennung von den übrigen bei der Reduktion entstandenen Basen möglich geworden ist.

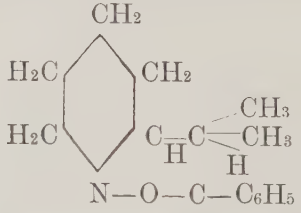
I. 0,1311 gr Base lieferten 0,3618 gr CO_2 und 0,1605 gr H_2O

II. 0,1597 gr „ „ 16,8 ccm N { 714 mm / 23,5°

			I	II
Berechnet:	75,6% C	Gefunden:	75,26% C	
	13,38% H		13,6% H	
	11,02% N			11,11% N

Durch diese Resultate ist mit Sicherheit festgestellt, dass bei der Reduktion des Dimethylol-α-Pikolins mittels Natrium und absolutem Alkohol als leicht flüchtige Base α-Isopropylpiperidin entsteht. Im folgenden soll noch gezeigt werden, dass es sich wie eine sekundäre Base verhält. (Es reagiert das an Stickstoff gebundene Wasserstoffatom).

Benzoylverbindung.



1,7 gr salzsaure Base wurden in wenig Wasser gelöst und mit der 2fachen Menge Kaliumhydroxyd, bezogen auf Benzoylchlorid (4,6 gr K OH), in Form einer 10%igen Lösung versetzt. Die entstandene freie Base schied sich als Oel an der Oberfläche ab. Zu dieser Mischung von Lauge und Base gab ich Benzoylchorid und zwar die 4fache Menge bezogen auf salzsaures Salz (5,78 gr Benzoylchlorid) allmählich tropfenweise hinzu. Eine merkliche Reaktionswärme konnte nicht festgestellt werden. Schliesslich wurde noch wenig Kalilauge (1 : 10) zur Erzielung einer

alkalischen Reaktion hinzugefügt. Die Flüssigkeit wurde nun längere Zeit sich selbst überlassen, zeitweise gut durchgeschüttelt und hauptsächlich dafür gesorgt, dass sie stets alkalisch reagierte. Das entstandene Produkt hatte sich als Oel abgeschieden und wurde durch mehrmaliges Ausziehen mit absolutem Aether der alkalischen Flüssigkeit entzogen. Die ätherische Lösung wurde nochmals mit Kalilauge (1:10) gut durchgeschüttelt. Diese letztere Operation musste vorgenommen werden, um das nebenbei entstandene und vom Aether mitgelöste Benzoësäureanhydrid zu zersetzen. Die Ausbeute an Benzoylprodukt betrug 2 gr. In reinem Zustande bildet es ein dickflüssiges, gelbliches Oel von angenehm süsslichem Geruch, das in Wasser schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich ist.

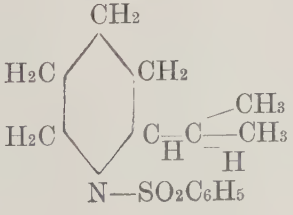
0,1938 gr Substanz gaben 9,8 ccm N $\left\{\begin{matrix}18^0\,C\\723\,mm\end{matrix}\right.$ → 5,55% N } Theorie

0,1521 gr „ „ 8,0 ccm N $\left\{\begin{matrix}19^0\,C\\725\,mm\end{matrix}\right.$ → 5,76% N } 6,06% N

Es wurde versucht ein Platinsalz des Benzoylprodukts herzustellen. Dasselbe fällt aber ölig aus.

Wenn bei dem beschriebenen Versuch eine Benzoylierung stattgefunden hatte, so musste auch beim Erhitzen mit Salzsäure Bensoësäure abgespalten werden. Das Benzoylprodukt wurde deshalb auf dem Wasserbade mit konzentrierter Salzsäure 1 Stunde lang erwärmt; eine Abspaltung von Benzoësäure trat jedoch nicht ein. Die Zersetzung vollzog sich erst, als mit konzentrierter Salzsäure im Bombenrohr 2 Stunden lang auf 150° erhitzt wurde. Die gewonnene Benzoësäure wurde abfiltriert, aus Aether und zum Schlusse aus Wasser umkrystallisiert. Ihr Schmelzpunkt wurde zu 119—120° festgestellt.

Benzolsulfamid.



Bei der Herstellung desselben verfuhr ich ähnlich wie bei der Gewinnung des Benzoylprodukts. 1,5 gr salzsaures Salz, in wenig Wasser gelöst, wurden mit der 2fachen Menge Kaliumhydroxyd bezogen auf Benzolsulfochlorid (4,5 gr KOH), in Form einer 10%igen Lösung versetzt. Zu dieser Mischung fügte ich dann die 4fache Menge Benzolsulfochlorid, bezogen auf salzsaures Salz (6,5 gr Benzolsulfochlorid), im Laufe von 2 Stunden hinzu und schüttelte die Reaktionsmasse kräftig durch. Hierauf gab ich noch wenig Kalilauge (1 : 10) zu und liess die Flüssigkeit längere Zeit stehen. Zeitweilig schüttelte ich wiederum gut durch und prüfte auf alkalische Reaktion. Das gebildete Benzolsulfamid hatte sich anfangs ölig abgeschieden, erstarrte aber nach 2tägigem Stehen. Durch mehrmaliges Extrahieren mit absolutem Aether entzog ich es der alkalischen Flüssigkeit. Die ätherische Lösung wurde mit geglühtem Kaliumkarbonat scharf getrocknet und dann sich selbst überlassen. Beim Verdunsten derselben krystallisierte das Sulfamid in sehr schönen glasglänzenden, rechteckigen Tafeln aus. Das Produkt musste nochmals umkrystallisiert werden, da es schwachen Geruch von Sulfochlorid zeigte. Eine über Schwefelsäure getrocknete Probe schmolz bei 89—90°. Das Benzolsulfamid ist in kaltem Wasser fast gar nicht löslich, in heissem schwer (beim Erwärmen schmilzt es unter Wasser). In Alkohol ist es leicht, in Aether mässig löslich. Die Ausbeute betrug 2,1 gr.

0,1338 gr Substanz gaben 6,8 ccm N $\left\{\begin{array}{l}25^0\,C\\720\,mm\end{array}\right.$ → 5,36% N

Theorie: 5,24% N

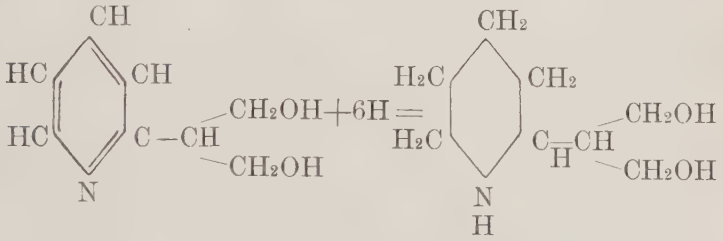
0,1290 gr Substanz lieferten 0,2957 gr CO_2 und 0,0970 gr H_2O.
Theorie: 62,92% C—7,87% H. Gefunden: 62,52% C—8,35% H.

Aufarbeitung des von der leicht flüchtigen Base befreiten Reduktionsproduktes.

Dieser Teil der Untersuchung gestaltete sich äusserst schwierig. Der Rückstand, der nach dem Abdestillieren des Alkohols blieb, stellte eine stark alkalische Lösung von

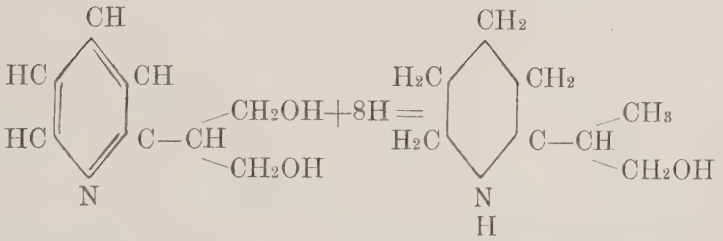
gelbbrauner Farbe dar, an deren Oberfläche sich ein braunes Oel abgeschieden hatte. Zwecks Gewinnung der entstandenen Basen extrahierte ich die Lösung 4—5 mal mit Aether, trocknete die ätherische Flüssigkeit gut mit Kaliumkarbonat und destillierte hierauf das Lösungsmittel ab. Der Rückstand bildete einen bräunlich gefärbten Syrup. In diesem konnten der Theorie gemäss enthalten sein: Geringe noch zurückgebliebene Mengen α-Isopropylpiperidins, zwei reduzierte Verbindungen mit 1 OH bezw. 2 OH Gruppen in der Seitenkette und schliesslich noch Ausgangsprodukt. (Das letztere wurde allerdings nicht mehr vorgefunden). Bei der Reduktion des Dimethylol-α-Pikolins mit Natrium und absolutem Alkohol konnten sich nämlich ausser dem α-Isopropylpiperidin bilden:

I.



2-α, γ-Dioxypropylpiperidin.

II.



2-α-Oxypropylpiperidin.

Für Analysenzwecke erschien also der Syrup nicht geeignet.

Bei einer 2. Reduktion versuchte ich die letzten Reste von α-Isopropylprodukt aus dem Rückstand mittels Wasserdampf zu entfernen. Ich destillierte deshalb ca. $^3/_4$ l Flüssigkeit über, versetzte das Destillat mit Salzsäure bis zur sauren Reaktion und dampfte es auf dem Wasser-

bade ab. In diesem Falle resultierte ein braun gefärbter Syrup, der nicht krystallinisch wurde. Offenbar war also auser dem α Isopropylpiperidin ein Teil der beiden andern Basen mit übergeführt worden.

Die Verarbeitung eines weiteren Reduktionsproduktes endlich bewerkstelligte ich folgendermassen:

Ich destillierte zunächst die Hauptmenge des Alkohols auf dem Wasserbade ab Durch den Rückstand leitete ich nun solange Wasserdampf, bis der Alkohol, der in demselben noch vorhanden war, vollständig übergeführt war. Die wenigen ccm Destillat säuerte ich mit Salzsäure an und dampfte die Lösung ab. Zurück blieb eine schwach gelblich gefärbte breiige Substanz, die unreines salzsaures Salz des α-Isopropylpiperidins darstellte.

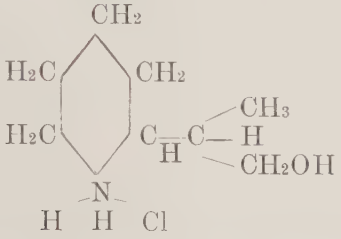
Aus dem vollständig alkoholfreien Rückstande konnte ich das Basengemisch auf 2 Arten gewinnen:

1. Durch Ueberdestillieren mit Wasserdampf, Ansäuern des Destillates mit Salzsäure und Abdampfen der Lösung. In diesem Falle wurde ein bräunlich gefärbter Syrup erhalten.

2. Durch mehrmaliges Extrahieren mit Äther, Trocknen der ätherischen Lösung und Abdestillieren des Lösungsmittels. Hier resultierte ein hellbrauner Syrup. Zur Charakterisierung des Basengemenges bezw. der salzsauren Salze stellte ich ein Quecksilberdoppelsalz her. Dasselbe zeigte in verschiedenen Proben einen Schmelzpunkt von 186—188°. Es erschien demnach das salzsaure Produkt als ziemlich einheitlich und ich verarbeitete es daher auf neue Verbindungen. (Jodmethylat, Benzoylester). Bei den mit diesen Körpern ausgeführten Analysen musste ich aber die Enttäuschung erleben, dass es noch unrein war. Ich kam also wieder auf das Quecksilberdoppelsalz zurück, krystallisierte einen Teil desselben mehrmals um und fand einen Schmelzpunkt von 196°; aber auch dieser erhöhte sich durch fortgesetztes Umkrystallisieren schliesslich bis auf 206°. Auf Grund dieses Vorversuches schritt ich nun zur Reinigung der gesamten Menge des Quecksilberdoppelsalzes. Nach wochenlangem, mühsamen Umkrystallisieren

gelang es mir, eine grössere Quantität Doppelsalz vom Schmelzpunkt 206° zu isolieren. Die Zwischenkrystallisationen zeigten die verschiedensten Schmelzpunkte von 206° bis 150° herunter. Eine grössere Bedeutung jedoch konnte von diesen nur den Salzen aus den Endlaugen beigemessen werden. Über dieselben wird am Schlusse der Arbeit berichtet.

Chlorhydrat.



Dasselbe wurde aus dem Quecksilberdoppelsalz (Schmelzpunkt 206°) gewonnen durch Zersetzen desselben mit Schwefelwasserstoff. Im reinen Zustande bildet es eine schwach gelblich gefärbte syrupöse Masse, die auch bei längerem Stehen über Schwefelsäure nicht völlig erstarrte; an der Luft zerfliesst sie. Eine Probe derselben wurde in wenig Wasser gelöst und mit Natriumkarbonatlösung versetzt. Bei Hinzugabe von Kaliumpermanganatlösung verschwand die Färbung erst nach einiger Zeit. Das salzsaure Salz wurde zwecks Überführung in die freie Base in wenig Wasser gelöst und mit doppelt soviel festem Ätzkali versetzt, als berechnet war.

Die Base wurde 2mal mit Äther ausgezogen. Die letzten Reste derselben gewann ich durch Übersättigen mit Kaliumkarbonat und Extrahieren mit Chloroform. Sie bildet einen schwach gelblich gefärbten Syrup, der in Wasser und Alkohol löslich ist, ebenso in Chloroform und Äther. Die Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen wurde bereits angegeben; doch ist letztere in weit geringerem Masse ausgeprägt wie bei dem α-Isopropylpiperidin. Im Gegensatz zu Dimethylol-α-Pikolin reagiert die Base in wässeriger Lösung stark alkalisch. Beim Stehen an der Luft verwandelt sie sich in das kohlensaure Salz. Eine Probe desselben auf einem Uhrglas mit Salzsäure befeuchtet, brauste auf.

Doppelsalze.

Das salzsaure Salz bildet nur mit Quecksilberchlorid ein charakteristisches Doppelsalz, mit Platinchlorid und Goldchlorid dagegen sind die Salze leicht löslich bezw. ölig.

Quecksilberdoppelsalz.

Dasselbe wurde bei der Trennung der Basen in grösseren Mengen rein dargestellt. Der Schmelzpunkt beträgt 206°. In heissem Wasser ist es leicht, in kaltem schwer löslich. Es bildet sehr schöne Krystalle und zwar zu Warzen vereinigte Prismen mit aufgesetzter Pyramide. Die Quecksilberbestimmung von ganz reinem und etwas unreinem Salz ergab folgende Resultate:

(S 206°): 0,5002 gr Salz lieferten 0,3860 gr HgS → 66,50 % Hg
0,4707 gr » » 0,3627 gr HgS → 66,43 % Hg
(S. 196°): 0,4875 gr » » 0,3754 gr HgS → 66,38 % Hg
(S. 186°): 0,5030 gr » » 0,3870 gr HgS → 66,32 % Hg
0,4862 gr » » 0,3784 gr HgS → 66,45 % Hg

Berechnet für: $C_8 H_{17} NO \cdot HCl_2 \cdot 6HgCl$: 66,42 % Hg.

Platindoppelsalz.

1/2 gr salzsaures Salz wurde in wenig Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Platinchloridlösung versetzt. Da keine Abscheidung von Doppelsalz erfolgte, so wurde die alkoholische Lösung zunächst zur Hälfte und schliesslich vollständig über Schwefelsäure im Vakuum verdunstet. Den Rückstand nahm ich mit wenig Wasser auf, dampfte die Lösung im Exsiccator zunächst bis zur Hälfte des Volumens ein, und da auch diesmal keine Krystallisation erfolgte, wurde das Lösungsmittel wiederum vollständig verdunstet. Ich löste nun die orangerote, zähe Masse in wenig Alkohol und versetzte mit der 3fachen Menge Äther. Das Doppelsalz fiel zwar ölig aus, erstarrte aber nicht.

Golddoppelsalz.

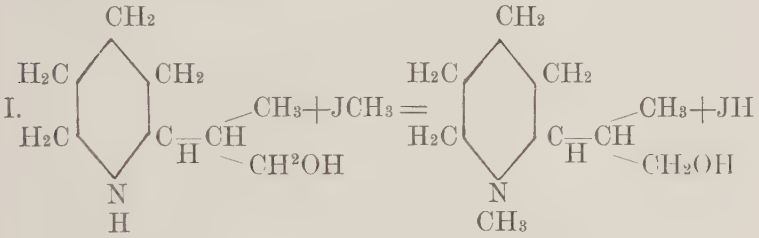
Zu 1/2 gr salzsaurem Salz, gelöst in wenig Wasser, wurde eine wässerige Goldchloridlösung gegeben. Die schwach erwärmte Flüssigkeit wurde von einer öligen Verunreinigung filtriert und vorsichtig zur Hälfte des Volumens eingedampft.

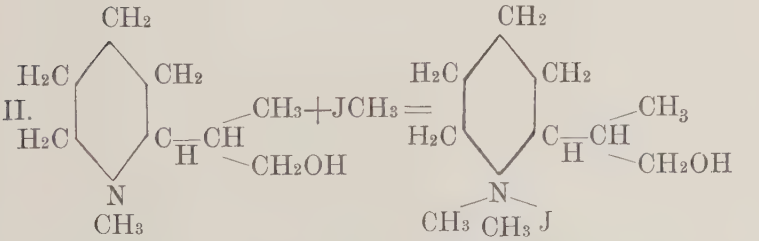
Aus der klaren Lösung schieden sich beim Abkühlen Öltropfen aus.

Pikrat der Base.

1 gr freie Base wurde in wenig Äther gelöst und zu einer ätherischen Pikrinsäurelösung gegeben. Es bildete sich sofort ein schön gelber Niederschlag, der sich aber nach einiger Zeit ölig zu Boden setzte. Aus der Mutterlauge schieden sich geringe Mengen krystallisierten Salzes (Nadeln) ab. Der ölige Rückstand wurde in wenig Wasser in der Wärme gelöst. Aus der filtrierten Lösung fiel das Doppelsalz wiederum ölig aus. Eine in absolutem Alkohol gelöste Probe ergab beim Stehen über Schwefelsäure auch ein öliges Produkt.

Zur weiteren Charakterisierung dieser Base studierte ich ihr Verhalten zu Jodmethyl. Es war zu erwarten, dass sie hiebei zunächst methyliert wird und dann in ein Jodmethylat übergeht:





2,15 gr freie Base wurden in wenig Methylalkohol gelöst. Zu dieser Lösung liess ich durch den aufsteigenden Kühler die berechnete Menge Jodmethyl (5 gr) zufliessen. Eine merkliche Selbsterwärmung trat nicht auf. Hierauf gab ich noch die berechnete Menge Kaliumhydroxyd (0,8 gr), gelöst in wenig Methylalkohol, hinzu, um die bei der Reaktion entstandene Jodwasserstoffsäure zu neutra-

lisieren. Die Mischung wurde nun zur Vollendung der Reaktion am Rückflusskühler 4 Stunden lang auf einem lebhaft siedenden Wasserbade erhitzt. Schon nach ganz kurzer Zeit trat eine weisse Krystallabscheidung von gebildetem Jodkalium ein. Nach beendigter Operation destillierte ich den Methylalkohol und das überschüssige Jodmethyl ab. Da das Chlormethylat zur Bildung von Doppelsalzen besser geeignet ist, so wurde dieses aus dem Jodmethylat durch Verreiben mit Silberchlorid hergestellt.

Chlormethylat.

Der nach dem Abdestillieren von Methylalkohol gewonnene Rückstand, eine rotbraune Krystallmasse, wurde zunächst 2mal mit absolutem Alkohol aufgenommen, um das Jodkalium möglichst von dem Jodmethylat zu trennen. Eine Probe des ausgewaschenen Jodkaliums zeigte aber beim Erhitzen noch intensiven Basengeruch Deshalb wurde das Jodmethylat + Jodkalium mit Silberchlorid (hergestellt aus 10 gr Silbernitrat) innig verrieben und so das entsprechende Chlormethylat gewonnen, dem noch das gebildete Chlorkalium beigemengt war. Die wässerige Lösung derselben wurde vorsichtig von gebildetem Jodsilber und überschüssigem Silberchlorid abfiltriert und eingedampft. Den Rückstand nahm ich 2mal mit absolutem Alkohol auf, wobei das entstandene Chlorkalium vollständig ungelöst blieb. Das Chlormethylat bildet eine gelbliche Krystallmasse, die an der Luft zerfliesst. In Wasser und Alkohol ist sie leicht löslich. Die Ausbeute betrug 2,5 gr. Das Chlormethylat konnte nicht in ganz reinem Zustand erhalten werden.

Doppelsalze.

Erfolgreicher war die Herstellung von Doppelsalzen und es gelang wohlcharakterisierte Quecksilber,- Platin- und Goldsalze zu gewinnen.

Quecksilberdoppelsalz.

$^1/_2$ gr Chlormethylat löste ich in wenig Wasser und fügte es zu einer heissen Quecksilberchloridlösung hinzu. Nach dem Erkalten fiel das Doppelsalz in gelblich gefärbten Warzen aus, die durch mehrmaliges Umkrystal-

lisieren rein erhalten wurden. Der Schmelzpunkt liegt bei 181°. In heissem Wasser ist es leicht, in kaltem schwer löslich.

0,4890 gr Salz lieferten 0,3694 gr HgS → 65,11 % Hg
0,5632 gr » » 0,4252 gr HgS → 65,10 % Hg
Berechnet für: $C_8H_{16}NO(CH_3)_2Cl \cdot 6HgCl_2$: 65,44 % Hg.

Platindoppelsalz.

1 gr Platinchlorid wurde in wenig absolutem Alkohol gelöst und zu einer schwach erwärmten alkoholischen Lösung von Chlormethylat gegeben. Das Doppelsalz fiel sofort als schön orangerot gefärbter Niederschlag aus. Letzterer wurde vorsichtig abfiltriert und mit wenig absolutem Alkohol gut ausgewaschen. Aus der Mutterlauge gewann ich beim Verdunsten das Platinsalz in farnkrautähnlich verwachsenen Krystallen. Der Zersetzungspunkt wurde zu 174° festgestellt. Das Doppelsalz ist in kaltem absoluten Alkohol sehr schwer löslich, leichter in heissem. In kaltem Wasser ist es leicht löslich. Bei Zugabe von Alkohol zu einer konzentriert wässerigen Lösung scheidet sich das Doppelsalz fein krystallinisch ab.

0,1109 gr Salz lieferten 0,0288 gr Pt → 26,14 % Pt.
0,1319 gr » » 0,0342 gr Pt → 25,93 % Pt.
0,1336 gr » » 0,0349 gr Pt → 26,12 % Pt.

Ein unreines Salz, das bei 171° aufschäumte, ergab folgende Resultate:

0,1375 gr Salz gaben 0,0353 gr Pt → 25,67 % Pt.
0,1902 gr » » 0,0486 gr Pt → 25,55 % Pt.
Berechnet für $(C_8H_{16}NO(CH_3)_2Cl)_2 \cdot PtCl_4$: 25,93 % Pt.
0,1386 gr Salz gaben 0,1599 gr CO_2 und 0,0773 gr H_2O.

Gefunden: 31,47 % C 6,19 % H.
Berechnet: 31,92 % C 5,85 % H.

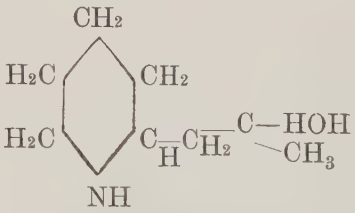
Die Verbrennung des unreinen Produktes lieferte folgende Zahlen:
0,2605 gr Salz gaben 0,2975 gr CO_2 und 0,1459 gr H_2O.
Gefunden: 31,14 % C 6,23 % H.

Golddoppelsalz.

Das Goldsalz wurde in wässeriger Lösung hergestellt ($^1/_2$ gr Chlormethylat auf 1 gr Goldchlorid). Der schön gelb gefärbte Niederschlag wurde nach vorsichtigem Abfiltrieren mit wenig Wasser gut ausgewaschen. Um es in grösseren Krystallen zu erhalten, löste ich das Salz in der Wärme in Wasser und filtrierte von geringen Mengen verharzten Produkts ab. Beim Abkühlen der Lösung krystallisierte das Goldsalz in schönen, goldgelben Blättchen; aus der Mutterlauge erhielt ich es in zugespitzten Prismen. Der Schmelzpunkt beträgt 188°. Das Golddoppelsalz ist in kaltem Wasser schwer löslich, von heissem wird es leichter aufgenommen.

0,1638 gr Salz gaben 0,0635 gr Au → 38,53 % Au.
0,1682 gr „ „ 0,0649 gr Au → 38,57 % Au.
Berechnet für: $C_8H_{16}NO(CH_3)_2Cl \cdot AuCl_3$: 38,54 % Au.

Aus den bisherigen Versuchen geht zur Genüge hervor, dass bei der Reduktion des Dimethylol α-Pikolins mit Natrium und absolutem Alkohol ein Piperidinderivat mit einer Hydroxylgruppe in der Seitenkette, nämlich ein 2-Piperylpropylalkohol oder 2-α-Oxypropylpiperidin entsteht. Die Verbindung ist isomer mit dem von Ladenburg[1]) dargestellten 2-β-Oxypropylpiperidin:

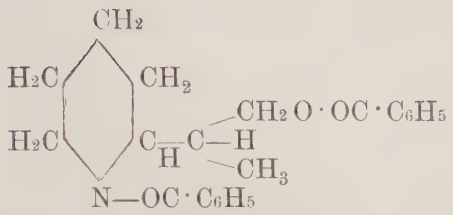


Im folgenden soll noch gezeigt werden, dass bei der Behandlung dieses Reduktionsproduktes mit Benzoylchlorid der Benzoylester der benzoylierten Base gebildet wird.

---

[1]) Ann. 301. 145.

Benzoylester.



Ungefähr $^3/_4$ gr freie Base wurden in wenig Wasser gelöst und mit der 2fachen Menge Kaliumhydroxyd, bezogen auf Benzoylchlorid (4,7 gr KOH), in Form einer 10%igen Lösung versetzt. Zu diesem Gemisch gab ich die 4fache Menge Benzoylchlorid, bezogen auf die Base (5,9 gr Benzoylchlorid), portionsweise im Laufe von 2 Stunden hinzu. Eine merkliche Reaktionswärme konnte nicht festgestellt werden. Zum Schlusse fügte ich noch wenig Kalilauge (1 : 10) hinzu und überliess die Mischung sich selbst. Der Ester schied sich ölig ab und wurde auch nach längerem Stehen nicht fest. Er wurde deshalb mit absolutem Äther ausgezogen und die ätherische Lösung mit Kaliumkarbonat getrocknet. Nach dem Verdunsten des Äthers bildete der Ester ein schwer flüssiges gelbes Öl, dessen Stickstoffbestimmung ein bedeutend zu niedriges Resultat ergab, wohl infolge Anwesenheit von Benzoësäureanhydrid. Die ätherische Lösung wurde nun nochmals mit Kalilauge (1 : 10) längere Zeit kräftig durchgeschüttelt. Eine Probe der alkalischen Flüssigkeit gab, mit Salzsäure versetzt, eine beträchtliche Ausscheidung von Benzoësäure.

Der reine Ester bildet einen äusserst zähen, gelblichen Syrup; in Alkohol und Aether ist er leicht, in Wasser fast gar nicht löslich. Die Stickstoffbestimmung lieferte folgende Resultate:

0,1796 gr Ester lieferten 6,4 ccm N $\left\{\begin{matrix}24^0\,C\\723\,mm\end{matrix}\right.$ → 3,79% N

0,2154 gr „ „ 7,4 ccm N $\left\{\begin{matrix}24^0\,C\\722\,mm\end{matrix}\right.$ → 3,66% N

Theorie: 4,0% N.

Aufarbeitung der Endlaugen. (Vergl. Seite 27).

Aus der letzten Mutterlauge des Quecksilberdoppelsalzes mit dem Schmelzpunkte von 206° krystallisierten, wie schon früher angegeben, Salze vom Schmelzpunkt 172°, 164°, 154° etc. Ein Doppelsalz mit einem Schmelzpunkt von 164° ergab, umkrystallisiert, einen solchen von 172°. Aus dem Filtrat gewann ich ein Salz, das bei 154° schmolz. Dieses konnte, wenn auch sein Schmelzpunkt noch etwas ungenau war, nur das Doppelsalz des reduzierten Dimethylol-α-Pikolins darstellen. Zwei Quecksilberbestimmungen bestätigten dies:

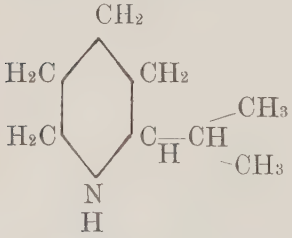
(S. 172°): 0,4066 gr Salz gaben 0,3120 gr Hg S → 66,15% Hg

(S. 154°): 0,4957 gr „ „ 0,3782 gr Hg S → 65,95% Hg

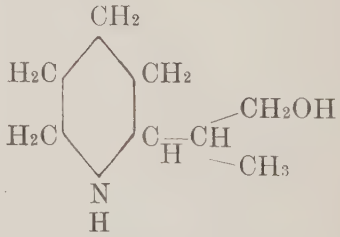
Berechnet für: $C_8 H_{17} NO_2 HCl \cdot 6 Hg Cl_2$: 65,88% Hg.

Das Doppelsalz bildet rein glasglänzende Warzen, die in heissem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich sind. Das salzsaure Salz, gewonnen durch Zersetzen des Doppelsalzes vom Schmelzpunkt 154° mit Schwefelwasserstoff, stellt einen gelblichen Syrup dar, der beim Stehen über Schwefelsäure nicht ganz fest wird und an der Luft rasch zerfliesst.

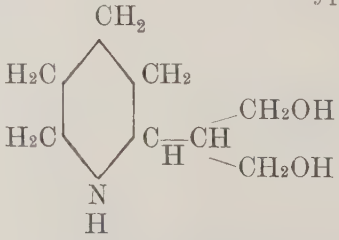
Bei der Reduktion des Dimethylol-α-Pikolins mit Natrium und absolutem Alkohol entstehen also die 3 theoretisch zu erwartenden Produkte, nämlich:



2 Isopropylpiperidin



2-α-Oxypropylpiperidin



2-α, γ-Dioxypropylpiperidin.